

Europäisches
Patentamt

4

European
Patent Office

IB 99/1467

09/763929

Office européen
des brevets

PCT / IB 99 / 0 1 4 6 7
24.08.99

REC'D 26 AUG 1999

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

98810840.3

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts:
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

C. PASTUREL

DEN HAAG, 09/08/99
THE HAGUE
LA HAYE, 09/08/99

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Eur päische
Patentamt

European
Patent Office

Office eur péen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 98810840.3

Anmeldetag:
Date of filing:
Date de dépôt: 25/08/98

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
4132 Muttenz
SWITZERLAND

INTERNATIONAL PATENT OFFICE

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Wässriges Präparat eines UV-aktiven Mittels und seine Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

D06M13/35, D06P1/642, D06M15/263, D06P1/52, D06P1/54, D06L3/12

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Case 1998CH018

-1-

WÄSSRIGES PRÄPARAT EINES UV-AKTIVEN MITTELS UND SEINE VERWENDUNG.

Für Textilmaterial, das in einer Umgebung verwendet wird, in welcher ultraviolettes Licht (UV-Licht) auf das Textilmaterial einwirkt, insbesondere UV-Licht das durch Glasscheiben filtriert wird, wie für die Innenausstattung von Autos (Teppiche, Gurte, Innenverkleidung und Sitzbezüge), Schaufenstern oder verglasten Veranden (Spannteppiche), ist es von Vorteil das Textilmaterial mit einem UV-Licht-absorbierenden Mittel (UV-Absorber) auszurüsten, um die Fasern, insbesondere synthetische und halb-synthetische Fasern, und z.T. auch die Färbungen vor der schädigenden Wirkung der UV-Strahlen zu schützen. Nach einer für Textilmaterial, das in einer Umgebung mit filtriertem UV-Licht verwendet wird, bevorzugten Verfahrensweise werden die UV-Absorber zusammen mit den jeweiligen Farbstoffen auf das Substrat, insbesondere auf die Garne, appliziert. Da die Garne nach einer technisch bevorzugten Verfahrensweise auf Spulen, insbesondere Kreuzspulen, gefärbt werden, ist es auch erwünscht, die UV-Absorber dabei gleichzeitig zu applizieren. Beim Färben der Spulen mit Dispersionsfarbstoffen besteht allerdings ein Problem darin, daß in Gegenwart von UV-Absorbern, die mit Tensiden formuliert sind, die Flotten, unter Einwirkung der hohen Scherkräfte die in der Kreuzspule vorkommen, sich derart verändern können, daß die Färbungen der Kreuzspulen unregelmäßig werden, und zwar insbesondere durch Abfiltrieren des Farbstoffes, so daß das Garn bei der Weiterverarbeitung, z.B. zu Gewirken oder Geweben, ein unegales Warenbild ergibt, oder/und, wenn sich die Dispersionen unter der Einwirkung der hohen Scherkräfte sich in ihrem Fließverhalten verändern, kann der Flottendurchfluß durch die Kreuzspulen nach und nach zu einem störenden Druckaufbau führen, was – insbesondere je nach Garnqualität und Spulenwicklung – zu entsprechend stärkeren Veränderungen der Scherkräfte in der Spule führt und gegebenenfalls bis zum Stillstand des Flottendurchflusses führen kann.

Analoges kann bei der Verwendung von dispergierten optischen Aufhellern vorkommen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch Verwendung der unten definierten (C)-haltigen Formulierungen die oben geschilderten Probleme gelöst bzw. gemieden werden können, sodaß es dadurch möglich wird, auch Kreuzspulen mit Dispersionsfarbstoffe und UV-Absorber enthaltenden Flotten bzw. mit Dispersionsaufheller enthaltenden Flotten zu behandeln, ohne daß ein störender Druckaufbau oder Farbstoff- oder Aufhellerabfiltrierungen befürchtet werden müssen.

Case 1998CH018

-2-

Die Erfindung betrifft die definierten Präparate, deren Herstellung und deren Verwendung.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind also wäßrige Dispersionen (U) enthaltend:

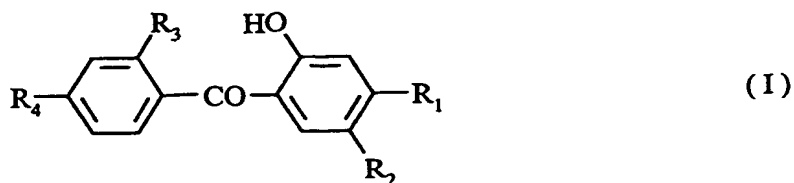
- (A) ein UV-Licht absorbierendes Textilbehandlungsmittel,
 - (B) ein Dispergiermittelsystem
- und (C) ein carboxygruppenhaltiges, vernetztes Copolymeres.

Die UV-absorbierenden Textilbehandlungsmittel (A) sind UV-aktive Mittel, d.h. ihre tragende Eigenschaft ist das Absorbieren von UV-Licht, sei es, um es in sichtbare Wellenlängen umzuwandeln, wie bei optischen Aufhellern, sei es, um es in sonstige Energieformen oder andere Wellenlängen umzuwandeln, wie bei typischen UV-Absorbern. So sind die UV-aktiven Mittel (A) insbesondere

- (A₁) UV-Absorber
- oder (A₂) optische Aufheller.

Als UV-Absorber (A₁) kommen im allgemeinen bekannte Substanzen in Betracht, wie sie üblicherweise zur UV-absorbierenden Ausrüstung von synthetischen und halbsynthetischen Textilfasern aus wäßriger Dispersion verwendet werden, vornehmlich solche der Benzophenon-, Triazin- oder Benzotriazol-Reihe, insbesondere Phenole die in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe einen Substituenten der Triazin-, Benzoyl- oder Benzotriazolreihe tragen und die weitere Substituenten tragen können, insbesondere nicht-chromophore und nicht wasserlöslich-machende Substituenten.

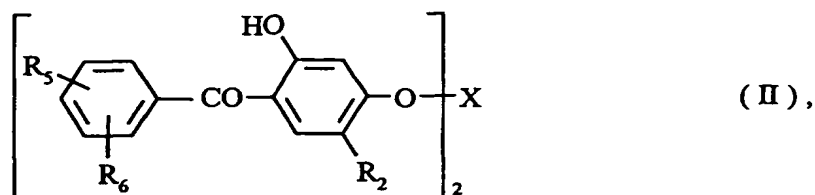
Als UV-Absorber der Benzophenon-Reihe kommen im allgemeinen 2-Hydroxybenzophenone in Betracht, worin die beiden Benzolringe gegebenenfalls mit an sich in UV-Absorbern üblichen, insbesondere nicht-chromophoren und nicht wasserlöslich-machenden, Substituenten substituiert sein können, z.B. mit Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Aralkoxy oder Halogen, wobei Aryl (in Aryl, Aryloxy und Aralkoxy) für Naphthyl oder vorzugsweise Phenyl steht, die Alkyl- und Alkoxy-Reste beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, Phenyl in der Bedeutung von Aryl gegebenenfalls mit Alkyl, Halogen und/oder Alkoxy weitersubstituiert sein kann und Halogen vorzugsweise für Chlor steht, und die Alkoxybrücke in Aralkoxy z.B. 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Es seien beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone der folgenden Formeln



Case 1998CH018

-3-

und



genannt, worin

R₁ Wasserstoff, Hydroxy, Phenoxy, Aralkoxy oder C₁₋₁₄-Alkoxy,R₂ Wasserstoff, Halogen oder C₁₋₄-Alkyl,R₃ Wasserstoff oder Hydroxy,R₄ Wasserstoff, Hydroxy, Phenoxy, Aralkoxy oder C₁₋₄-Alkoxy,R₅ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,R₆ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl

und X ein Kohlenwasserstoffbrückenglied mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylen bedeuten.

In den Verbindungen der Formel (I) stehen R₂, R₃ und R₄ vorzugsweise für Wasserstoff. R₁ steht vorzugsweise für Wasserstoff, Hydroxy, Phenoxy oder C₁₋₁₄-Alkoxy.

In der Formel (II) befinden sich die beiden Substituenten R₅ und R₆ vorteilhaft in den Stellungen ortho und para zur Carbonylgruppe. Vorzugsweise bedeuten sowohl R₅ als auch R₆ Wasserstoff. Wenn X für Hydroxyalkylen steht, enthält es vorteilhaft mindestens 3 Kohlenstoffatome und die Hydroxygruppe ist vorteilhaft nicht an das erste oder letzte Kohlenstoffatom der Brücke gebunden. X kann z.B. für Phenylen-1,4, Naphthylen-1,4 oder für C₂₋₄-Alkylen stehen, oder auch für 2-Hydroxypropylen-1,3.

Es seien insbesondere die folgenden genannt:

2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon,

2,4-Dihydroxybenzophenon,

2-Hydroxy-5-chlorbenzophenon,

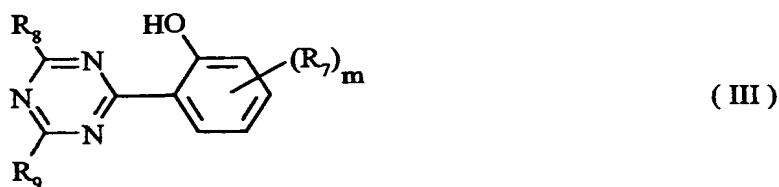
1,3-Bis-(3'-hydroxy-4'-benzoylphenyl)-2-hydroxypropan.

Als UV-Absorber der Triazinreihe kommen im allgemeinen 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine in Betracht, in welchen die Stellungen 4 und 6 mit Kohlenwasserstoffresten substituiert sind, die ihrer-

Case 1998CH018

-4-

seits weitersubstituiert sein können, wobei die Substituenten weder chromophor noch wasserlöslich-machend sind. Die 4-ständigen und 6-ständigen Kohlenwasserstoffreste sind z.B. Aryl, Alkyl oder Aralkyl, wobei Aryl z.B. für Naphthyl oder vorzugsweise für Phenyl steht, Aralkyl vorzugsweise Benzyl bedeutet und Alkyl z.B. 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten kann. Die an Phenylringen vorkommenden Substituenten sind z.B. Hydroxy, Halogen, niedrigmolekulares Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio und die an Alkylresten vorkommenden Substituenten sind z.B. Hydroxy, niedrigmolekulares Alkoxy, Alkylthio oder Dialkylamino. Es seien beispielsweise die 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der folgenden Formel



genannt, worin

R_7 Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, oder C_{1-4} -Alkoxy,

R_8 C_{1-18} -Alkyl, das gegebenenfalls mit Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio oder Di-(C_{1-4} -alkyl)-amino substituiert ist, oder Phenyl, das gegebenenfalls mit Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Alkoxy substituiert ist,

R_9 C_{1-18} -Alkyl, das gegebenenfalls mit Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio oder Di-(C_{1-4} -alkyl)-amino substituiert ist, oder Phenyl, das gegebenenfalls mit Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Alkoxy substituiert ist,

und m 0, 1 oder 2

bedeuten.

Die vorkommenden Alkylreste können linear oder, wenn sie drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, auch verzweigt sein oder, wenn sie sechs oder mehr Kohlenstoffatomen enthalten, auch zyklisch sein.

R_7 steht vorzugsweise für Chlor oder C_{1-4} -Alkyl. Wenn m 2 bedeutet, können die beiden Substituenten R_7 gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben, wobei vorzugsweise dann das zweite R_7 Methyl bedeutet.

Wenn m 1 oder 2 bedeutet, befindet sich ein Substituent R_7 vorzugsweise in para-Stellung zur 2-ständigen Hydroxygruppe.

Case 1998CH018

-5-

Es seien beispielsweise genannt:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazin worin R_8 und R_9 die gleiche Bedeutung haben und jeweils für Propyl oder t-Butyl stehen,

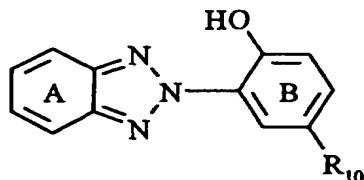
4, 6-Dimethyl-2-(2'-hydroxy-5'-chlor-, -methyl- oder -t.butyl-phenyl)-s-triazin,

4, 6-Dimethyl-2-(2'-hydroxy-4',5'- oder 3',5'-dimethylphenyl)-s-triazin,

4, 6-Diäthyl-2-(2'-hydroxy-4',5'-dimethylphenyl)-s-triazin,

4, 6-Diphenyl-2-(2'-hydroxy-4'-methoxy-, -äthoxy- oder -isopropyl-phenyl)-s-triazin.

Als UV-Absorber der Benzotriazolreihe kommen im allgemeinen 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole in Betracht, worin die beiden Benzolringe gegebenenfalls mit an sich in UV-Absorbern üblichen, insbesondere nicht-chromophoren und nicht wasserlöslich-machenden Substituenten substituiert sein können, z.B. mit Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl, Alkoxycarbonyl oder Halogen, wobei Aryl für Naphthyl oder vorzugsweise Phenyl steht, die Alkylreste beispielsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, die Alkoxyreste beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, Phenyl in der Bedeutung von Aryl gegebenenfalls mit Halogen, C_{1-4} -Alkyl und/oder C_{1-4} -Alkoxy weitersubstituiert sein kann und Halogen vorzugsweise für Chlor steht. Es seien beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole der folgenden Formel



(IV)

genannt, worin

R_{10} C_{1-12} -Alkyl, C_{1-5} -Alkoxy, Aryl, Aralkyl, (C_{1-12} -Alkyl)-aryl, (C_{1-5} -Alkoxy)-carbonyl oder Halogen

bedeutet

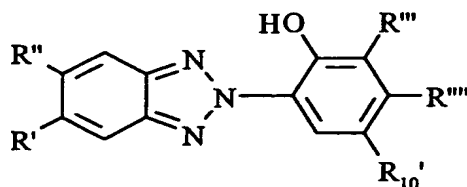
und die Ringe A und B jeweils gegebenenfalls mit einem oder mehreren der Substituenten Hydroxy, C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Alkoxy, C_{1-5} -Alkoxycarbonyl oder Halogen substituiert sind, wobei B auch einen C_{1-12} -Alkylrest in ortho zur Hydroxygruppe tragen kann.

Die vorkommenden Alkylreste können linear oder, wenn sie drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, auch verzweigt sein oder, wenn sie sechs oder mehr Kohlenstoffatomen enthalten, auch zyklisch sein. Aralkyl steht vorzugsweise für Benzyl. Halogen steht vorzugsweise für Chlor. Im Ring B ist die Stellung 6 vorzugsweise unsubstituiert; im Benzotriazolring sind die Stellungen 4 und 7 vorzugsweise unsubstituiert.

Case 1998CH018

-6-

Bevorzugte UV-Absorber der Benzotriazolreihe entsprechen der Formel



(IVa),

worin

R' Wasserstoff, C₁₋₅-Alkyl, C₁₋₅-Alkoxy, (C₁₋₅-Alkoxy)-carbonyl oder Chlor,

R'' Wasserstoff oder Chlor,

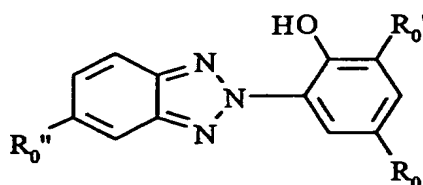
R''' Wasserstoff, C₁₋₁₂-Alkyl, Phenyl, (C₁₋₅-Alkyl)-phenyl, Benzyl oder Chlor,

R'''' Wasserstoff, Hydroxy, C₁₋₅-Alkyl, C₁₋₅-Alkoxy oder Chlor

und R_{10'} C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₅-Alkoxy, Phenyl, (C₁₋₅-Alkyl)-phenyl, Benzyl, (C₁₋₅-Alkoxy)-carbonyl oder Chlor

bedeuten,

besonders der Formel



(IVb),

worin

R₀ C₁₋₅-Alkyl, C₁₋₅-Alkoxy oder Chlor, vorzugsweise C₁₋₅-Alkyl,

R_{0'} Wasserstoff, Chlor, C₁₋₅-Alkyl oder C₁₋₅-Alkoxy, vorzugsweise Wasserstoff oder C₁₋₅-Alkyl,

und R_{0''} Wasserstoff, Chlor, C₁₋₅-Alkyl oder C₁₋₅-Alkoxy, vorzugsweise Wasserstoff, Chlor oder Methyl,

bedeuten.

Es seien beispielsweise genannt:

2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol,

2-(2'-Hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-benzotriazol,

2-(2'-Hydroxy-5'-t.butylphenyl)-benzotriazol,

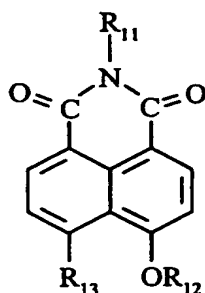
Case 1998CH018

-7-

2-(2'-Hydroxy-3'-t.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol,
 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t.butylphenyl)-benzotriazol,
 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t.butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol,
 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t.amylphenyl)-benzotriazol.

Als optische Aufheller (A_2) kommen im allgemeinen bekannte Substanzen in Betracht, wie sie üblicherweise zur optischen Aufhellung von synthetischen und halbsynthetischen Textilfasern aus wäßriger Dispersion verwendet werden, insbesondere solche der Cumarin-, Naphthalimid-, Benzoxazol-, Stilben-, Bisstyrylbenzol-, Thiophen- oder Pyren-Reihe und die beliebige, bei optischen Aufhellern übliche Substituenten tragen können, insbesondere nicht-chromophore und nicht wasserlöslich-machende Substituenten.

Geeignete optische Aufheller (A_2) sind z.B. solche der folgenden Formeln (V) bis (XI)



(V),

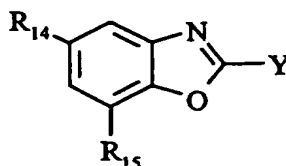
worin

R_{11} C_{1-4} -Alkyl,

R_{12} C_{1-4} -Alkyl

und R_{13} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkoxy

bedeuten,



(VI),

worin

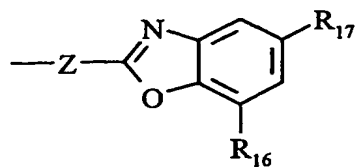
R_{14} Wasserstoff, Chlor oder C_{1-4} -Alkyl,

R_{15} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl,

Y einen Rest der Formel

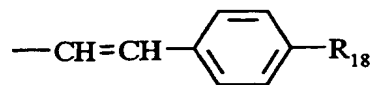
Case 1998CH018

-8-

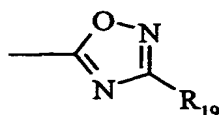


(a)

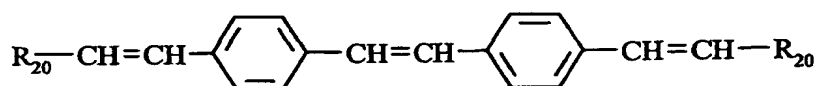
oder



(b) ,

 R_{16} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl, R_{17} Wasserstoff, Chlor oder C_{1-4} -Alkyl, R_{18} -CN, (C_{1-4} -Alkoxy)-carbonyl, Phenyl oder einen Rest der Formel

(c) ,

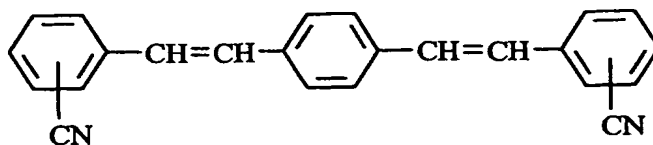
 R_{19} C_{1-4} -Alkylund Z -CH=CH-, Thiophylen-3,4 oder Naphthylen-1,4
bedeuten,

(VII) ,

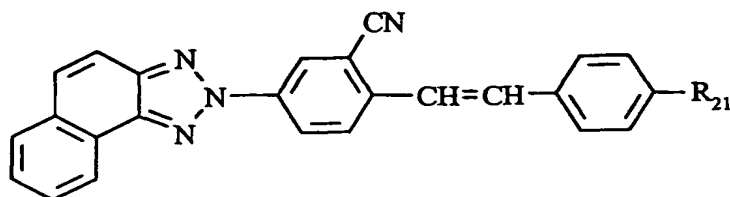
worin

 R_{20} -CN oder (C_{1-4} -Alkoxy)-carbonyl

bedeutet,



(VIII) ,



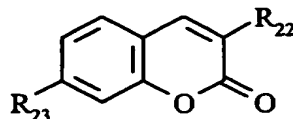
(IX) ,

Case 1998CH018

-9-

worin

R_{21} Wasserstoff, Chlor, -CN oder C_{1-4} -Alkyl,
bedeutet,



(X),

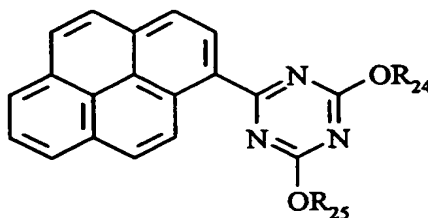
worin

R_{22} Pyrazolyl-1, das in 3- oder 4-Stellung mit Chlor oder C_{1-4} -Alkyl substituiert ist, oder Phenyl

und R_{23} Triazolyl-2 oder Pyrazolyl-1, die mit C_{1-4} -Alkyl und/oder Phenyl substituiert sind, oder Naphthotriazolyl-2

bedeuten,

und



(XI),

worin

R_{24} C_{1-4} -Alkyl

und R_{25} C_{1-4} -Alkyl

bedeuten.

Das Dispergiermittelsystem (B) dient zum Dispergieren der UV-aktiven Textilbehandlungsmittel (A) in Wasser und enthält folglich entsprechende, geeignete Tenside und gegebenenfalls geeignete Hilfsmittel. Zweckmäßig besteht also (B) aus

(B₁) mindestens einem Tensid

und gegebenenfalls (B₂) mindestens einem Dispergierhilfsmittel.

Case 1998CH018

-10-

Die Tenside (B_1) sind solche die dazu geeignet sind, (A) in Wasser zu dispergieren und haben folglich Dispergatorcharakter; sie umfassen u.a. auch solche Tenside, wie sie in der Technik auch als Emulgatoren bekannt sind. Vorteilhaft werden als (B_1)

(B_{11}) anionische Dispergatoren

und/oder (B_{12}) nicht-ionogene Dispergatoren
eingesetzt.

Als (B_{11}) können an sich beliebige, anionaktive Tenside mit Dispergator- bzw. Emulgator-Eigenschaften eingesetzt werden, insbesondere Verbindungen mit deutlich anionischem Charakter, die mindestens einen lipophilen Rest, insbesondere mindestens einen lipophilen Kohlenwasserstoffrest, und mindestens eine deutlich anionische Gruppe (Sulfogruppe, Phosphorsäuregruppe oder Carboxygruppe) enthalten, wobei der lipophile Kohlenwasserstoffrest vorteilhaft mindestens 9 Kohlenstoffatome enthält, beispielsweise 9 bis 30 Kohlenstoffatome. Es seien beispielsweise die folgenden genannt:

Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit sulfonierten aromatischen Verbindungen (z.B. sulfoniertem Naphthalin, Mono- oder Di-(C_{1-4} -alkyl)-naphthalin, Biphenyl, Diphenyläther, Ditolyläther, Phenol, C_{1-4} -Alkylphenol und/oder entsprechenden Sulfonen) und/oder mit Ligninsulfonat, gegebenenfalls im Gemisch mit Dihydroxydiphenylsulfon;

Ligninsulfonate;

C_{12-24} -Alkylsulfonate;

Sulfonierungsprodukte von Paraffinen (z.B. hergestellt durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation), von α -Olefinen, von Alkylbenzolen und von ungesättigten Fettsäuren;

C_{12-24} -fettsaure Salze;

Veresterungsprodukte von nicht-ionogenen Tensiden wie unten beschrieben, insbesondere von Oligoäthylenglykoläthern von Fettalkoholen, Alkylphenolen oder Di- oder Tristyrylphenolen, mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Aminosulfonsäure, oder Alkylierungsprodukte der genannten nicht-ionogenen Tenside mit Chloressigsäure oder Chlorpropionsäure, zur Bildung der entsprechenden Ester oder carboxymethylierten oder carboxyäthylierten Produkte.

Die anionischen Tenside liegen vorteilhaft mindestens teilweise in Form von Salzen vor, vornehmlich in Form von Alkalimetallsalzen (vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalzen) oder Ammoniumsalzen. Es können einfache Verbindungen oder auch Gemische von Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere auch technische Gemische.

Als nicht-ionogene Tenside (B_{12}) können solche eingesetzt werden, die direkt als Emulgatoren bzw. Dispergatoren wirken oder auch als Cotenside zu (B_{11}) eingesetzt werden. Es kommen im allgemeinen

Case 1998CH018

-11-

bekannte Substanzen in Betracht, vornehmlich solche, die 9 bis 30, vorzugsweise 12 bis 24 Kohlenstoffatome im lipophilen Rest enthalten, oder auch solche mit oligomerer oder polymerer Grundstruktur, und deren hydrophile Reste Äthylenglykolreste, Glycerolreste und/oder Sorbitanreste enthalten. Es seien beispielsweise genannt:

Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd an Fettalkohole, Alkylphenole, Di- oder Tristyrylphenole, Novolake oder Fettsäure-N,N-diäthanolamid oder -diisopropanolamid; Fettsäuremonoester von Polyäthylenglykolen. Gelegentlich können auch Polypropylenglykolketten als lipophile Reste im Molekül vorkommen und so können als nicht-ionogene Tenside auch Blockcopolymere eingesetzt werden, die Propylenoxy- und Äthylenoxyeinheiten enthalten, sowie gegebenenfalls Styrenoxy- und/oder Butylenoxyeinheiten (z.B. solche die unter der Bezeichnung "Pluronic" bekannt sind). Die nicht-ionogenen Tenside werden vorteilhaft so gewählt, daß sie eine genügende dispergierende Wirkung auf (A) entfalten können. Der HLB-Wert der nicht-ionogenen Tenside ist vorteilhaft > 10 , vorzugsweise im Bereich von 12 bis 18, wobei solche mit einem HLB-Wert > 15 , vorzugsweise ≥ 16 auch als Schutzkolloide eingesetzt werden können.

Als Dispergatoren kann beispielsweise (B_{11}) alleine [d.h. ohne (B_{12})] oder (B_{12}) alleine [d.h. ohne (B_{11})] oder Gemische von (B_{11}) und (B_{12}) eingesetzt werden. Bevorzugt wird mindestens ein nicht-ionogenes Tensid (B_{12}) eingesetzt, entweder als Dispergator oder, wenn (B_{11}) als Dispergator eingesetzt wird, auch als Cotensid zu (B_{11}). Das Gewichtsverhältnis (B_{11}) zu (B_{12}) liegt dabei z.B. im Bereich von 30/70 bis 95/5, vorzugsweise 40/60 bis 90/10. Um (A) in Wasser zu dispergieren, wird zweckmäßig eine geeignete Menge an (B_1) gewählt, die je nach Art der Komponenten und deren Konzentration variieren kann. Das Gewichtsverhältnis der gesamten Dispergatoren (B_1) zu (A), d.h. (B_{11}) + (B_{12}) zu (A), liegt vorteilhaft im Bereich von 5/100 bis 150/100, vorzugsweise 6/100 bis 80/100, besonders bevorzugt 10/100 bis 70/100. Wenn (B_{12}) als Co-Tensid zu (B_{11}) verwendet wird, beträgt das Gewichtsverhältnis (B_{12})/(B_{11}) vorteilhaft 1/100 bis 40/100, vorzugsweise 5/100 bis 20/100.

Vorzugsweise ist in (B_1) mindestens ein polymeres Tensid enthalten, insbesondere mindestens eines der genannten Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit sulfonierten aromatischen Verbindungen oder mindestens eines der genannten Blockcopolymeren, die Propylenoxy- und Äthylenoxyeinheiten, sowie gegebenenfalls Styrenoxy- und/oder Butylenoxyeinheiten enthalten.

Gegebenenfalls können Dispergierhilfsmittel (B_2) zusätzlich verwendet werden, um die dispergierende Wirkung von (B_1) zu unterstützen und/oder das Aussehen der Dispersion zu verbessern.

Als (B_2) sind besonders erwähnenswert:

Case 1998CH018

-12-

(B₂₁) Schutzkolloide,
(B₂₂) Netzmittel,
(B₂₃) Lösungsvermittler
und/oder (B₂₄) Dispersionsstabilisatoren.

Gewünschtenfalls können polymere Schutzkolloide (B₂₁) verwendet werden, vorzugsweise ist (B₂₁) mindestens ein nicht-ionogenes und/oder anionisches Schutzkolloid. Als polymere Schutzkolloide (B₂₁) kommen an sich bekannte Substanzen in Betracht, welche – im Gegensatz zu den oben unter (B₁₂) genannten, hochhydrophilen, tensiden Schutzkolloiden – den Charakter von Polymeren aufweisen, die eine schützende Hülle um die dispergierten Kolloidteilchen bilden können. Vornehmlich sind es Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat oder -propionat, Polyäthylenglykole z.B. mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 10000, oder Carboxymethylcellulose.

Unter den Schutzkolloiden (B₂₁) sind die nicht-ionogenen bevorzugt. Vorteilhaft wird ein Schutzkolloid (B₂₁) eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis (B₂₁)/(A) ist beispielsweise im Bereich von 1/100 bis 200/100, vorzugsweise 2/100 bis 150/100.

Als (B₂₂) kommen beliebige, an sich bekannte Netzmittel in Betracht, vorzugsweise mindestens ein nicht-ionogenes oder anionisches Netzmittel. Als nicht-ionogene Netzmittel kommen im allgemeinen Tenside der obengenannten Kategorien in Betracht, die allerdings einen entsprechend niedrigeren HLB-Wert aufweisen bzw. eine entsprechend niedrigere Anzahl Äthylenoxyeinheiten angelagert enthalten. Als anionische Netzmittel können z.B. Mono- und Dialkylester der Sulfobernsteinsäure genannt werden. Die anionischen Gruppen können, analog wie oben für (B₁₁) beschrieben, vorteilhaft als Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze vorliegen.

Die Verwendung von Netzmitteln (B₂₂) ist möglich; es können aber auch ohne Netzmittel sehr wirksame Dispersionen hergestellt werden. Wenn ein Netzmittel verwendet wird, ist das Gewichtsverhältnis (B₂₂)/(A) z.B. $\leq 10/100$, z.B. im Bereich von 0/100 bis 5/100.

Gewünschtenfalls bzw. erforderlichenfalls können Lösungsvermittler (B₂₃) eingesetzt werden, insbesondere nicht-ionogene Lösungsvermittler, wie z.B. Mono-, Di- oder Oligoäthylenglykole oder deren Mono- oder Di-(C₁₋₄-alkyl)-äther oder Glycerol.

Case 1998CH018

-13-

Gewünschtenfalls kann ein Lösungsvermittler (B_{23}) eingesetzt werden. Es können aber auch ohne Lösungsvermittler sehr gute Dispersionen hergestellt werden. Wenn ein Lösungsvermittler verwendet wird, ist das Gewichtsverhältnis (B_{23})/(A) vorteilhaft $\leq 10/100$, z.B. im Bereich von $1/100$ bis $8/100$.

Ein Dispersionsstabilisator (B_{24}) kann gewünschtenfalls zugegeben werden. Durch die Zugabe eines Dispersionsstabilisators (B_{24}) kann gegebenenfalls auch die Lager- und Transportbeständigkeit von (U) beeinflußt werden. Als Dispersionsstabilisatoren (B_{24}) können beispielsweise Polysaccharide, Polysaccharidderivate, (Co)Poly(meth)acrylsäuren, sowie solche verdickende Substanzen, die auch als Schutzkolloide einsetzbar sind, verwendet werden, beispielsweise Xanthangummi, Cellulosegummi, Guar gummi, Dextrine, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose, acrylmodifizierte Polysaccharide, sowie die oben genannten Polyvinylpyrrolidone und/oder -alkohole oder Polyäthylenglykole z.B. mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 6000. Die Säuregruppen, besonders die Carbonsäuregruppen, liegen vorteilhaft mindestens z.T. in Form von Salzen vor (so daß die jeweiligen Produkte wasserlöslich sind), z.B. als Alkalimetallsalze (vornehmlich Natriumsalze). Wenn Verdickungsmittel eingesetzt werden, werden sie vorteilhaft in solchen Mengen eingesetzt, daß die Viskosität der wäßrigen konzentrierten Dispersion $< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ist, insbesondere bei Werten $\leq 300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise im Bereich von 50 bis $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, zu liegen kommt.

Das Gewichtsverhältnis des gesamten Dispergiersystems (B) zu (A) liegt beispielsweise im Bereich von $5/100$ bis $250/100$, vorteilhaft im Bereich von $10/100$ bis $150/100$, vorzugsweise $50/100$ bis $150/100$.

Das Dispergiermittelsystem (B) dient zur Dispergierung von (A) und besteht im wesentlichen aus den genannten Komponenten (B_1) und gegebenenfalls (B_2), d.h. mindestens einem Tensid (B_{11}) oder (B_{12}) mit dispergierenden Eigenschaften, wobei gegebenenfalls (B_{12}) auch als Co-Tensid zu (B_{11}) dienen kann, und gegebenenfalls weiteren Dispergierhilfssubstanzen (B_{21}), (B_{22}), (B_{23}) und/oder (B_{24}).

Das Copolymere (C) ist carboxygruppenhaltig und vernetzt. Es kann auf an sich bekannte Weise, durch Copolymerisation entsprechender Monomeren, die eine äthylenische Doppelbindung enthalten, hergestellt werden, wovon mindestens ein Teil carboxygruppenhaltige Monomere sind und mindestens ein Teil ein vernetzendes Comonomeres ist. Nicht-ionogene Comonomeren können gewünschtenfalls auch miteinander polymerisiert sein. Die carboxygruppenhaltigen Monomeren sind vorteilhaft solche, die mindestens zwei Carboxygruppen und 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und vorzugsweise als Anhydrid, insbesondere als zyklisches Dicarbonsäureanhydrid, eingesetzt werden, z.B. Itaconsäure oder insbesondere Maleinsäure, bzw. ihr Anhydrid. Die für die Herstellung von (C) bevorzugten Monomeren bzw. Comonomeren sind insbesondere

Case 1998CH018

-14-

- (C₁) Maleinsäure, bzw. Maleinsäureanhydrid,
(C₂) mindestens ein monoäthylenisch ungesättigtes, nicht-ionogenes Comonomeres
und (C₃) ein vernetzendes Comonomeres.

Als Comonomere (C₂) eignen sich insbesondere niedrigmolekulare, insbesondere Alkyl(meth)acrylate worin Alkyl vorteilhaft 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise Methyl oder Äthyl ist, Alkylvinyläther worin Alkyl vorteilhaft 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise Methyl ist, Vinylester niedrigmolekularer aliphatischer Carbonsäuren, insbesondere solcher mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, vornehmlich Vinylacetat, und/oder Vinylpyrrolidon.

Als vernetzende Comonomeren (C₃) kommen besonders nicht-ionogene Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei untereinander nicht konjugierte, äthylenische Doppelbindungen enthalten, vorteilhaft mindestens zwei entständige Doppelbindungen, z.B. Divinylbenzol, N,N'-Methylen-diäcrylamid, α,ω -Alkandiene mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Divinyläther von α,ω -Alkandiolen mit z.B. 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkanrest oder von Polyäthylenglykolen. Unter den genannten vernetzenden Comonomeren sind die α,ω -Alkandiene bevorzugt.

Das Molverhältnis (C₁)/(C₂)/(C₃) liegt vorteilhaft im Bereich von 1/(0,2-3)/(0,001-0,1), vorzugsweise 1/(0,5-1,8)/(0,004-0,04).

Die Copolymeren (C) sind bekannt oder können analog zu bekannten Methoden hergestellt werden, zweckmäßig in Gegenwart eines geeigneten Initiators der radikalischen Polymerisation [z.B. Azobisisobutyronitril, Benzoylperoxyd, Acetylbenzoylperoxyd, Di-t-Butylperoxyd, t-Butylperoxydpivalat, Azobis-(2,4-dimethyl-valeronitril), z.B. in Konzentrationen von 0,001 bis 1 %] und vorteilhaft in Gegenwart eines geeigneten aprotischen Lösungsmittels, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Methyläthylketon, Methylenchlorid, Cyclohexan und/oder Äthylacetat; besonders vorteilhaft wird ein Gemisch aus Cyclohexan und Äthylacetat verwendet. Die Polymerisation erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 80°C. Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorteilhaft so daß eine Vernetzung mindestens teilweise intramolekular erfolgt, insbesondere so daß die lineare Folge der Monomeren im Laufe der Polymerisation, durch das einpolymerisierte, vernetzende Monomere (C₃) Schlaufen bildet. Da das carboxygruppenhaltige Monomere, insbesondere (C₁), vorteilhaft als Anhydrid, insbesondere Maleinsäureanhydrid, eingesetzt wird, enthält das daraus hergestellte Polymere (C') noch die Anhydridgruppen. Dieses Polymere (C') kann gewünschtenfalls, nach erfolgter Polymerisation und Entfernung des Lösungsmittels, zum

Case 1998CH018

-15-

carboxygruppenhaltigen Polymeren (C) in Salzform hydrolysiert werden. Nach einer bevorzugten Verfahrensweise erfolgt diese Hydrolyse in Gegenwart mindestens eines Teils der Tenside (B₁).

Die Herstellung der Polymeren (C') und (C) kann beispielsweise nach dem im US Patent 5024779 beschriebenen Verfahren erfolgen; der Inhalt dieses US Patentes wird durch Bezugnahme hier einverleibt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen (U) können durch Mischen der Komponenten und Mahlen hergestellt werden, wobei vorteilhaft Wasser und mindestens ein Teil der Komponenten (B₁) vorgelegt werden und die weiteren Komponenten darin zugegeben werden; die Komponente (C) kann vor oder auch nach dem Mahlen zugegeben werden und gegebenenfalls auch nach einer allfälligen Verdünnung mit Wasser und/oder gegebenenfalls Zugabe weiterer Komponenten. Vorzugsweise wird die Komponente (C) vor der Komponente (A) zugegeben. Nach einer bevorzugten Verfahrensweise wird (C') vor (A) zugegeben und in Gegenwart einer Base (z.B. Alkalimetallhydroxyd) hydrolysiert, so daß (C) in entsprechender Salzform daraus entsteht, und dann werden die restlichen Komponenten (A) und gegebenenfalls weiteres (B) und gegebenenfalls Formulierungszusätze (D) beigemischt.

Das Gewichtsverhältnis (C)/(A) liegt z.B. im Bereich von 0,1/100 bis 15/100, vorteilhaft im Bereich von 0,1/100 bis 5/100, vorzugsweise im Bereich von 0,2/100 bis 2/100.

Die eingesetzte Menge Wasser ist an sich beliebig, zweckmäßig wird soviel Wasser verwendet, daß die Dispersion rührbar und gießbar bzw. pumpbar ist. Beim Mahlen ist vorteilhaft soviel Wasser in der Dispersion vorhanden, daß die (A)-Konzentration in (U) z.B. 2 bis 50 Gew. %, vorzugsweise 5 bis 45 Gew. % beträgt. Verdünntere Dispersionen sind z.B. Applikationsflotten und Stammdispersionen, die gegebenenfalls auch weitere applikationsbedingte Zusätze enthalten können. So kann man konzentrierte bis verdünnte Dispersionen herstellen, z.B. solche mit einem (A)-Gehalt im Bereich von 0,01 bis 50 Gew. %. In Applikationsflotten betragen die (A)-Konzentrationen z.B. 0,01 bis 20 Gew. %, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew. %, in Stammdispersionen z.B. 0,1 bis 20 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew. %, in konzentrierten Dispersionen z.B. 2 bis 50 Gew. %, vorzugsweise 5 bis 40 Gew. %. Ein besonderer Gegenstand der Erfindung sind die konzentrierten Dispersionen (U).

Die relative Menge der jeweiligen Komponenten und die eingesetzte Menge Wasser wird vorteilhaft so gewählt, daß auch die konzentrierten Dispersion (U), insbesondere deren Gehalt an (A) + (B) + (C) vorteilhaft im Bereich von 10 bis 70, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% liegt, dünnflüssig sind.

Case 1998CH018

-16-

Durch Zugabe geeigneter Basen (z.B. von Alkalimetallhydroxyd oder -carbonat und/oder eines Amins, wie oben zur Salzbildung beschrieben) oder/und Säuren (z.B. einer Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, oder einer niedrigmolekularen aliphatischen Carbonsäuren z.B. mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und gegebenenfalls mit Puffersalzen, insbesondere mit Phosphorsäure-mono- und/oder -di-Natriumsalz und/oder -Kaliumsalz, kann der pH der Dispersion eingestellt werden, z.B. auf Werte im Bereich von 3,5 bis 8,5, vorteilhaft 3,5 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6.

Gewünschtenfalls können weitere Formulierungszusätze (D) verwendet werden, um die Eigenschaften der Dispersionen (U) bestimmten Anforderungen oder Wünsche für Transport, Lagerung und/oder Gebrauch weiter anzupassen. Solche Zusätze sind insbesondere mindestens einer der folgenden:

(D₁) ein Entschäumer

(D₂) ein Mittel zum Schutz gegen die schädigende Wirkung von Mikroorganismen

und/oder (D₃) ein Farbstoff.

Als (D₁) eignen sich beliebige Entschäumer, z.B. Paraffine oder Mineralöle in dispergierter Form, Silikonentschäumer, Kieselsäure, Äthylen-bis-stearamid und/oder Gemische von zwei oder mehreren davon. Es können insbesondere handelsübliche Präparate verwendet werden. Die Mengen Entschäumer, die in den erfindungsgemäßen Präparaten verwendet werden können, sind in den an sich üblichen Bereichen und sind im allgemeinen von der Art und Menge der Tenside abhängig. Im allgemeinen genügen sehr kleine Mengen Entschäumer, z.B. ≤ 1 Gew.-% bezogen auf das gesamte wäßrige Präparat (U).

Als (D₂) kommen im allgemeinen bekannte Substanzen in Betracht, im wesentlichen pilz- oder bakterienwachstumshemmende Substanzen und/oder Mikrobizide wie sie im Handel erhältlich sind, und die verwendeten Konzentrationen können den jeweils empfohlenen entsprechen, z.B. ≤ 1 Gew.-% bezogen auf die gesamte wäßrige Dispersion (U).

Wenn als (A) eine Komponente (A₂) d.h. ein optischer Aufheller, verwendet wird, kann auch eine Komponente (D₃) eingesetzt werden. (D₃) ist vorteilhaft ein Dispersionsfarbstoff, wie er im allgemeinen zum Nuancieren von Dispersionsaufhellern verwendet werden kann. Dispersionsfarbstoffe sind eine allgemeinen bekannte Kategorie von Farbstoffen und sind in der Technik bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben, zum Beispiel im Colour Index. Als (D₃) kommen beliebige Dispersionsfarbstoffe in Betracht, die eine zum Nuancieren von optischen Aufhellern geeignete Farbe haben, insbesondere blaue, violette und rote Dispersionsfarbstoffe. Sie werden zweckmäßig in geringen Konzentrationen eingesetzt, z.B. $\leq 0,1$ Gew.-% bezogen auf (A₂), wie es in allgemeinen

Case 1998CH018

-17-

ausreicht, um eine z.B. gelbliche, grünliche oder bräunliche Nuance des Substrates teilweise zu kompensieren oder/und um eine z.B. grünliche Eigenfarbe des optischen Aufhellers, die beim einer bestimmten Anwendungskonzentration zum Vorschein kommen kann, auszugleichen und dadurch den visuellen Eindruck der optischen Aufhellung zu verbessern.

Der (A)-Gehalt der konzentrierten wäßrigen Dispersionen (U) liegt z.B. im Bereich von 2 bis 50 Gew.-%, vorteilhaft 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen konzentrierten Dispersionen (U) liegt vorteilhaft im Bereich von 90 bis 30, vorzugsweise 70 bis 33 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen (U) können wie oben beschrieben hergestellt werden, wobei unter Zuhilfenahme geeigneter Mühlen, z.B. Kugelmühlen oder Perlmühlen (Glas- oder Porzellanperlen) die Teilchengröße der dispergierten Teilchen zur gewünschten Feinheit gemahlen werden kann. Die durchschnittliche Teilchengröße der dispergierten Teilchen in den erfindungsgemäßen Dispersionen (U) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,2 bis 6 μm , besonders bevorzugt 0,4 bis 4 μm . Vorzugsweise werden die Dispersionen durch ein geeignetes Sieb oder einen geeigneten Filter so filtriert, daß die dispergierten Teilchen nicht größer als 20 μm sind, vorzugsweise nicht größer als 10 μm , besonders bevorzugt nicht größer als 6 μm .

Die so hergestellten wäßrigen Dispersionen (U), auch die konzentrierten, sind überraschend stabil und dünnflüssig. Die konzentrierten Dispersionen weisen insbesondere eine Viskosität auf, die $< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ist; vorzugsweise weisen sie eine Viskosität auf, die im Bereich von 20 bis 300, vorzugsweise 50 bis 200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ liegt. Sie können, so wie sie hergestellt worden sind, gehandhabt, gelagert und/oder transportiert werden und auch direkt zum Zudosieren verwendet werden. Sie zeichnen sich durch eine überraschend gute Beständigkeit bei Lagerung und Transport aus.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen (U) dienen zur entsprechenden UV-aktiven Ausrüstung von Textilmaterial, insbesondere von solchem das mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt werden kann oder mit Dispersionsaufhellern optisch aufgestellt werden kann. Insbesondere kommt Textilmaterial aus synthetischen und halbsynthetischen Materialien in Betracht, vornehmlich aus Polyester, Polyamiden, Polyurethanen und Celluloseacetaten, sowie aus Fasergemischen die solche synthetischen oder halbsynthetischen Materialien enthalten (z.B. Polyester/Baumwolle, Polyester/Viscose, Polyester/-Baumwolle/Elastan). Das Textilmaterial kann sich in einer beliebigen Bearbeitungsform befinden, wie sie für die jeweilige Applikation geeignet ist, z.B. als lose Fasern Filamente, Garne, Garnstränge, Gewebe, Gewirke, Teppiche, Halbfertig- oder Fertigware. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Dispersionen (U) beim HT-Färben von Garnen eingesetzt, die auf Spulen, insbesondere

Case 1998CH018

-18-

in Form von Kreuzspulen, aufgewickelt sind, oder beim optischen Aufhellen nach HT oder Thermosol-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen (U) sind mit Dispersionsfarbstoffen (F) gut verträglich und werden, wenn (A) ein UV-Absorber (A_1) ist, zweckmäßig zusammen mit einem geeigneten Dispersionsfarbstoff (F), zu einer wäßrigen Flotte formuliert, die sowohl den Dispersionsfarbstoff (F) als auch den UV-Absorber (A_1) enthält. Als Dispersionsfarbstoff (F) können beliebige Dispersionsfarbstoffe und Dispersionsfarbstoffgemische eingesetzt werden, wie sie sonst zum Färben von synthetischem oder halbsynthetischem Textilmaterial verwendet werden. Dispersionsfarbstoffe sind im allgemeinen bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben, z.B. im Colour Index unter der Bezeichnung "Disperse Dyes". Dispersionsfarbstoffe werden im allgemeinen mit geeigneten Dispergatoren formuliert, damit sie in der Färbeflotte dispergiert werden können; dazu werden meistens anionische und gegebenenfalls nicht-ionische Dispergatoren verwendet, z.B. solche wie oben unter (B_1) beschrieben. So formulierte Dispersionsfarbstoffe enthalten üblicherweise 30 bis 60 Gew.-% Farbstoff und ca. 70 bis 40 Gew.-% Dispergator, gegebenenfalls neben Spuren an Nebenprodukten.

Wenn als (A) ein optischer Aufheller (A_2) eingesetzt wird, werden im allgemeinen entweder gar keine Farbstoffe eingesetzt oder solche wie oben unter (D_3) zum Nuancieren beschrieben.

Die Konzentrationen an Farbstoffen (F) in der jeweiligen Flotte können stark variieren, je nach Substrat, gewählter Färbemethode und gewünschter Farbtiefe. Die Konzentration an (U) in der Flotte richtet sich im allgemeinen nach der Art und dem Gehalt an (A) und an der gewünschten UV-aktiven Wirkung. Es werden z.B. solche Konzentrationen eingesetzt, daß die Konzentration an (A_1) bezogen auf das Substrat im Bereich von 0,1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% liegt. Die Konzentration an (A_2) bezogen auf das Substrat wird zweckmäßig so gewählt, daß eine gute Weißwirkung erhalten wird, und kann ebenfalls je nach Substrat, Applikationsmethode sowie Konstitution von (A_2) variieren; sie liegt z.B. im Bereich von 0,01 bis 4, vorteilhaft 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%. Der pH der Flotte liegt vorteilhaft im deutlich sauren bis nahezu neutralen Bereich, z.B. im pH-Bereich von 4 bis 6,5, vorzugsweise 5 bis 6.

Die Flotten können nach an sich üblichen Methoden auf das Textilmaterial appliziert werden, z.B. durch Ausziehverfahren oder Imprägnierverfahren, und bei entsprechenden geeigneten Flottenlängen und Temperaturbedingungen. Für Imprägnierverfahren können die Flotten nach üblichen Methoden, z.B. durch Klotzen, Tauchen oder Besprühen, auf das Substrat appliziert werden und das imprägnierte Substrat kann dann, gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung, bei erhöhter Temperatur, z.B. im Bereich von 150 bis 220°C, thermofixiert werden, wobei je nach Material eine geeignete Fixier-

Case 1998CH018

-19-

temperatur gewählt werden kann (für Polyester z.B. 180 bis 220°C, für andere Synthefasern und für halbsynthetische Fasern z.B. 150 bis 180°C). Für Ausziehverfahren können kurze oder auch lange Flotten verwendet werden, z.B. Flottenverhältnisse Substrat:Flotte im Bereich von 1:2 bis 1:100, üblicherweise 1:3 bis 1:60. Für HT-Verfahren und besonders für die bevorzugte Behandlung von Kreuzspulen sind Flottenlängen von 1:4 bis 1:40, insbesondere 1:5 bis 1:20, bevorzugt; die Temperaturen können auch beliebig in den jeweils geeigneten Bereichen variieren, z.B. von 95 bis 180°C, wobei HT-Bedingungen bevorzugt sind, z.B. im Bereich von 105 bis 180°C, vorzugsweise $\geq 125^\circ\text{C}$, z.B. im Bereich von 125 bis 135°C.

Zum Färben bzw. optischen Aufhellen der Kreuzspulen werden, nach einer bevorzugten Verfahrensweise, die Spulen in die Flotte getaucht bzw. mit der Flotte übergossen und dann wird die Flotte für die gesamte Färbedauer durch die Kreuzspule (von innen nach außen oder umgekehrt oder auch abwechselnd) gepumpt. Während die Flotte durch die Spule gepumpt wird, wird die Temperatur langsam ansteigen gelassen, z.B. bei einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 5 °C pro Minute, vorzugsweise 1 bis 4 °C pro Minute, bis die gewünschte Färbetemperatur (HT-Bedingungen) erreicht wird, bei welcher z.B. 20 bis 60 Minuten lang gefärbt werden kann, wonach wieder langsam, z.B. bei einer Geschwindigkeit von 1 bis 10 °C pro Minute, vorzugsweise 2 bis 6 °C pro Minute, abgekühlt werden kann. Der Überdruck vor der Spule kann beispielsweise im Bereich von 0,02 bis 0,5 bar, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 bar liegen, wobei – unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen (U), besonders der bevorzugten – praktisch kein Druckaufbau während des ganzen Färbevorganges oder Aufhellvorganges stattfindet.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; die in den Applikationsbeispielen eingesetzten Dispersionsfarbstoffe und optischen Aufheller sind handelsübliche Produkte die ca. 50 % Reinfarbstoff bzw. Reinaufheller und ca. 50 % Dispergator enthalten; die sonstigen Zusätze, außer den Produkten der Beispiele 1 bis 5, sind handelsübliche Produkte. Das in den Beispielen 1-5 eingesetzte Produkt (C₃₁) ist ein Copolymeres aus Maleinsäureanhydrid, Methylvinyläther und 1,9-Decadien im Molverhältnis 1:1:0,0125, hergestellt analog Beispiel 1 des US Patentes 5024779, das als 0,5 %-ige wäßrige Suspension bei pH 7,0 eine durchschnittliche Teilchengröße $< 75\ \mu\text{m}$ und eine Rotationsviskosität von 45000 bis 70000 mPa·s (Spindel Nr. 7, 20 UpM) aufweist.

Beispiel 1

In 219,4 Teile entmineralisiertes Wasser werden,

Case 1998CH018

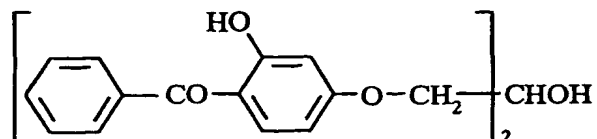
-20-

- 478,8 Teile einer 29,9 %-igen wäßrigen Lösung eines Kondensationsproduktes aus Ditolyl-äthersulfonat und Formaldehyd, bestehend aus 143,2 Teilen Trockensubstanz und 335,6 Teilen Wasser,
- 13,1 Teile des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Tridecylalkohol,
- 2,2 Teile Produkt (C₃₁)
- und 3,3 Teile einer 30 %-igen Natriumhydroxydlösung zugegeben und verrührt. Nach 60 Minuten werden
- 2,2 Teile Natriumdihydrogenphosphat,
- 1,0 Teil einer 85 %-igen wäßrigen Phosphorsäurelösung,
- 14,9 Teile des Anlagerungsprodukt von 40 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol C₁₄₋₁₈-Fettalkohol,
- 12 Teile eines Äthylenoxyd/Propylenoxyd Blockpolymeren (Anlagerungsprodukt von Äthylenoxyd und Propylenoxyd an Polypropylenglykol, mit 50 % Äthylenoxyeinheiten, und worin der Propylenoxyanteil ein anteilmäßiges Molekulargewicht von 1700-2400 aufweist)
- und 250 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-t.butyl-5'-methyl)-5-chlorbenzotriazol eingerührt. Diese Suspension wird in einer Perlmühle mit Glasperlen gemahlen, wobei der pH-Wert durch portionenweise Zugabe von
- 0,7 Teilen einer 85 %-igen wäßrigen Phosphorsäurelösung auf 5,5-6,0 gehalten wird. Die Perlmahlung wird beendet, wenn die Teilchengröße < 2,2 µm ist. Nach Abtrennen der Glasperlen werden
- 2,4 Teile eines handelsüblichen Fungicids (GivGard DXN) zugegeben und vermischt.

Die entstandene Dispersion weist eine Viskosität von 90 mPa·s (Brookfield DV-1) auf und ist lagerstabil.

Beispiel 2

Auf analoge Weise wie im Beispiel 1 beschrieben, wird ein UV-Absorber-Präparat hergestellt, in welchen, anstelle der 250 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-t.butyl-5'-methyl)-5-chlorbenzotriazol, 250 Teile des UV-Absorbers der Formel



eingesetzt werden. Es wird eine stabile Dispersion erhalten.

Case 1998CH018

-21-

Beispiel 3

Auf analoge Weise wie im Beispiel 1 beschrieben, wird ein Aufheller-Präparat hergestellt, in welchen, anstelle der 250 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-t.butyl-5'-methyl)-5-chlorbenzotriazol, 100 Teile des optischen Aufhellers C.I. Fluorescent Brightener 330 eingesetzt werden. Es wird eine stabile Dispersion erhalten.

Beispiel 4

Auf analoge Weise wie im Beispiel 1 beschrieben, wird das Aufheller-Präparat der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 20 Teile C.I. Fluorescent Brightener 135,
 - 3 Teile Novolak-Polyäthylenglykoläther mit HLB = 14
 - 3 Teile C₁₃₋₁₆-Alkansulfonat
 - 0,2 Teile Produkt (C₃₁)
 - 0,4 Teile eines handelsüblichen Entschäumers
 - 0,2 Teile Fungicid (GivGard DXN)
 - und 63,1 Teile Wasser
- werden in einer Perlmühle gemahlen, bis eine feine gleichmäßige Suspension entstanden ist, und anschließend mit
- 0,1 Teilen C.I. Disperse Blue 73
- und 10 Teilen Polyäthylenglykol mit Molekulargewicht = 600
- verrührt, bis eine gleichmäßige Dispersion entstanden ist.

Beispiel 5

Auf analoge Weise wie im Beispiel 4 beschrieben, wird das Aufheller-Präparat der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 24 Teile C.I. Fluorescent Brightener 199,
- 6 Teile Nonylphenol-deca-äthylenglykoläther
- 6 Teile Polyäthylenglykol mit Molekulargewicht = 600
- 4 Teile Polyvinylpyrrolidon
- 0,2 Teile Produkt (C₃₁)

Case 1998CH018

-22-

0,4 Teile eines handelsüblichen Entschäumers
0,2 Teile Fungicid (GivGard DXN)
und 59,2 Teile Wasser,
die in einer Perlmühle gemahlen werden, bis eine feine, gleichmäßige Suspension entstanden ist.

Applikationsbeispiel A

1000 Teile einer Färbeflotte enthaltend (bezogen auf Substrat) 0,75 % des roten Dispersionsfarbstoffes C.I. Disperse Red 74 und 3 % der Dispersion gemäß Beispiel 1, und deren pH durch Zugabe von Ammoniumsulfat und Ameisensäure im Verhältnis 10:1, auf 5,0 eingestellt worden ist, werden in einem HT (Hoch-Temperatur) Färbeapparat auf 60°C erwärmt und 100 Teile eines Polyestergewebes werden in diese Flotte gegeben. Der Färbeautoklav wird verschlossen und die zirkulierende Flotte wird auf 135°C erwärmt. Es wird während 20 Minuten bei 135°C weitergefärbt, wonach die Flotte auf 80°C abgekühlt wird und das gefärbte Material ausgeladen wird. Es wird dann gewaschen, reduktiv gereinigt, wieder gewaschen und schließlich getrocknet. Es wird eine einwandfreie, egale und lichtechte Färbung erhalten.

Applikationsbeispiel B

Unter Verwendung von einem Polyestergarn (Dtex 167f) und einem Präzisionswickler wird eine kleine Kreuzspule von 40 g und einer Dichte von $0,41 \text{ g/cm}^3$ (= Dichte der Spule so wie sie in den Färbeapparat eingesetzt wird) gewickelt. Diese Spule wird in einem Flottenzirkulationsapparat (z.B. Colorstar von Zeltex AG, Schweiz) mit untenstehenden Farbstoffen gefärbt. Das Flottenverhältnis Garn:Flotte ist 1:10, die Wasserhärte 11°dH (deutsche Härtegrade). Die eingesetzten Farbstoffe sind:

0,19 % C.I. Disperse Yellow 86
0,185 % C.I. Disperse Yellow 42
0,122 % C.I. Disperse Red 91
0,05 % C.I. Disperse Blue 56
0,44 % C.I. Disperse Blue 77

zusätzlich werden 3,5 % der Dispersion gemäß Beispiel 1 zugegeben. Der pH beträgt 5,5 (eingestellt mit Ameisensäure/Ammoniumsulfat). Die Flotte von 40°C wird auf die Spule gegossen, die Flottenzirkulationspumpe wird in Betrieb gesetzt und die bei einem Druck von 2 bar zirkulierende Flotte wird bei einer Geschwindigkeit von 3°C/min von 40°C auf 70°C erwärmt und dann bei einer

Case 1998CH018

-23-

Geschwindigkeit von 1°C/min von 70°C auf 130°C erwärmt. Es wird 30 Minuten lang bei 130°C weitergefärbt und dann wird bei einer Geschwindigkeit von 5°C/Minute von 130 auf 70°C abgekühlt. Dann wird gewaschen, reduktiv gereinigt, wieder gewaschen und schließlich getrocknet. Während der gesamten Färbedauer erfolgt kein Druckaufbau. Die erhaltene Färbung ist egal und es sind keine Farbstoffablagerungen an der gefärbten Spule oder an einem daraus hergestellten Gewirke erkennbar.

Applikationsbeispiel C

1000 Teile einer Aufhellflotte enthaltend (bezogen auf Substrat) 0,2 % der Aufhellerdispersion gemäß Beispiel 3 und 0,2 % des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol C₁₄₋₁₈-Fettalkohol, und deren pH durch Zugabe von Essigsäure auf 5,5 eingestellt worden ist, werden in einem HT (Hoch-Temperatur) Färbeapparat auf 60°C erwärmt und 100 Teile eines Polyestergewebes werden in diese Flotte gegeben. Der Autoklav wird verschlossen und die zirkulierende Flotte wird im Laufe von 35 Minuten auf 130°C erwärmt. Es wird während 30 Minuten bei 130°C weiteraufgehellt, wonach die Flotte auf 80°C abgekühlt wird und das optisch aufgehellte Material ausgeladen wird. Es wird dann gewaschen und getrocknet. Es wird eine einwandfreie optische Aufhellung erhalten.

Applikationsbeispiel D

1000 Teile einer Aufhellflotte enthaltend (bezogen auf Substrat) 0,08 bis 0,6 % der Aufhellerdispersion gemäß Beispiel 3, 0,1 % des optischen Aufhellers C.I. Optical Brightener 230 und 0,2 % des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol C₁₄₋₁₈-Fettalkohol, und deren pH durch Zugabe von Essigsäure auf 5,5 eingestellt worden ist, werden in einem HT (Hoch-Temperatur) Färbeapparat auf 60°C erwärmt und 100 Teile eines Polyester/Viscose-Mischgewebes werden in diese Flotte gegeben. Der Autoklav wird verschlossen und die zirkulierende Flotte wird bei einer Geschwindigkeit von 2°C/min auf 120°C erwärmt. Es wird während 25 Minuten bei 120°C weiteraufgehellt, wonach die Flotte auf 60°C abgekühlt wird und das optisch aufgehellte Material ausgeladen wird. Es wird dann gewaschen und schließlich getrocknet. Es wird eine einwandfreie optische Aufhellung erhalten.

Applikationsbeispiel E

Ein Polyester/Baumwolle Mischgewebe wird mit einer wäßrigen Aufhellflotte enthaltend 0,8 bis 4 g/l der Dispersion gemäß Beispiel 3 und 0,2 g/l des Anlagerungsproduktes von 6 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Tridecylalkohol bei pH 5,5 (eingestellt mit Essigsäure) bis zu einer Flottenaufnahme von 70 % bezogen auf das Gewicht des trockenen Substrates foulardiert, dann 2 Minuten bei 130°C vorge-

Case 1998CH018

-24-

trocknet und 30 Minuten bei 180°C thermosoliert. Dadurch wird der Polyesterteil des Mischgewebes einwandfrei optisch aufgehellt.

Der Baumwollteil kann dann in einer zweiten Verfahrensstufe auf an sich übliche Weise unter alkalischen Bedingungen gleichzeitig mit einem optischen Aufheller der Bistriazinylaminostilben-disulfonsäurereihe optisch aufgehellt und mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart eines Peroxybleichflottenstabilisators gebleicht werden (Flottenaufnahme 70 %, Heißverweilen 90 Minuten bei 95°C, dann heiß und kalt Spülen und schließlich Trocknen).

Es wird eine einwandfreie optische Aufhellung erhalten.

Auf analoge Weise wie in den Applikationsbeispielen A und B wird anstelle des Präparates gemäß Beispiel 1 dasjenige gemäß Beispiel 2 eingesetzt. Es wird eine einwandfreie Färbung erhalten.

Auf analoge Weise wie in den Applikationsbeispielen C, D und E werden anstelle des Präparates gemäß Beispiel 3 die Aufheller-Präparate gemäß Beispielen 4 oder 5 eingesetzt. Es werden einwandfreie optische Aufhellungen erhalten.

Case 1998CH018

-25-

PATENTANSPRÜCHE

1. Wäßrige Dispersion (U) enthaltend:
 (A) ein UV-Licht absorbierendes Textilbehandlungsmittel,
 (B) ein Dispergiermittelsystem
und (C) ein carboxygruppenhaltiges, vernetztes Copolymeres.
2. Wäßrige Dispersion (U) gemäß Anspruch 1 zusätzlich enthaltend
 (D) mindestens einen Formulierungszusatz.
3. Wäßrige Dispersion (U) gemäß Anspruch 1 oder 2, worin (A)
 (A₁) ein UV-Absorber
oder (A₂) ein optischer Aufheller
ist.
4. Wäßrige Dispersion (U) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin (B) aus
 (B₁) mindestens einem Tensid
und/oder (B₂) mindestens einem Dispergierhilfsmittel
besteht.
5. Wäßrige Dispersion (U) gemäß Anspruch 4, worin
 (B₁) aus anionischen und/oder nicht-ionogenen Dispergatoren und/oder Emulgatoren
besteht
und (B₂) aus Schutzkolloiden, Netzmitteln, Lösungsvermittlern und/oder Dispersionsstabilisatoren besteht.
6. Wäßrige Dispersion (U) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, worin (C) ein Copolymeres aus
 (C₁) Maleinsäure, bzw. Maleinsäureanhydrid,
 (C₂) mindestens einem monoäthylenisch ungesättigten nicht-ionischen Comonomeren
und (C₃) einem vernetzenden Comonomeren
ist.
7. Wäßrige Dispersion (U) gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, worin (D) aus
 (D₁) einem Entschäumer
 (D₂) einem Biozid
und/oder (D₃) einem Farbstoff

Case 1998CH018

-26-

besteht.

8. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion (U) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man (C) mit den übrigen Komponenten der Dispersion in wäßrigem Medium mischt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres (C') einsetzt, welches ein Polymeres ist, das der Konstitution von (C) entspricht aber worin das carboxygruppenhaltige Monomere eine Dicarbonsäure ist, die in Form von zyklischem Anhydrid vorliegt, und dieses in Gegenwart mindestens eines Teils der Komponenten (B) und in Gegenwart einer Base zu (C) in Salzform hydrolysiert und dann (A) und gegebenenfalls die restlichen Komponenten von (U) zugibt.
10. Verwendung der wäßrigen Dispersionen (U) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Behandlung von Textilmaterial in wäßriger Flotte.
11. Verwendung gemäß Anspruch 10 einer wäßrigen Dispersion (U) worin (A) ein UV-Absorber (A₁) ist, beim Färben von Garnmaterial in Form von Kreuzspulen.
12. Verwendung gemäß Anspruch 10 einer wäßrigen Dispersion (U) worin (A) ein optischer Aufheller (A₂) ist, zum optischen Aufhellen von Garnmaterial in Form von Kreuzspulen.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, zur Behandlung von synthetischem oder halbsynthetischem Textilmaterial.
14. Verfahren zur Ausrüstung von Textilmaterial mit einem UV-Licht absorbierenden Textilbehandlungsmittel (A), dadurch gekennzeichnet, daß man das UV-Licht absorbierende Textilbehandlungsmittel (A) in Form von einer Dispersion (U) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 einsetzt.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14 zur Ausrüstung von synthetischem oder halbsynthetischem Fasermaterial in Form von Garn auf Kreuzspulen.

Case 1998CH018

-27-

ZUSAMMENFASSUNG

Wäßrige Dispersionen (U) enthaltend:

- (A) ein UV-Licht absorbierendes Textilbehandlungsmittel,
- (B) ein Dispergiermittelsystem
- und (C) ein carboxygruppenhaltiges, vernetztes Copolymeres
- und gegebenenfalls

- (D) mindestens einen Formulierungszusatz,

eignen sich zur entsprechenden UV-aktiven Ausrüstung von Textilmaterial, insbesondere von solchem das mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt werden kann oder mit Dispersionsaufhellern optisch aufgestellt werden kann, vor allem zur Behandlung von Kreuzspulen mit Dispersionsfarbstoffe und UV-Absorber enthaltenden Flotten bzw. mit Dispersionsaufheller enthaltenden Flotten, ohne daß ein störender Druckaufbau oder Farbstoff- oder Aufhellerabfiltrierungen befürchtet werden müssen.

XD

THIS PAGE BLANK (USPTO)